

		実施例				比較例						
		6	7	8	9	8	9	10	11	12	13	14
a 1		30			30							
a 2			30									
a 3				30								
b 1						30						
b 2							30					
b 3								30				
b 4									30			
b 5										30		
スピンドル油		45	45	45	40	45	45	45	45	45	75	65
オレイン酸		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
トリオクタールアミン		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
塩素化パラフィン												10
シリケート					5							
外観		○	○	○	○	×	×	○	△	×	○	○
5%希釈液		○	○	○	○	×	×	△	△	×	○	○
潤滑性 200N	油膜切れ	○	○	○	○	—	—	○	△	—	×	△
	摩擦係数	0.100	0.117	0.117	0.110	—	—	0.115	0.130	—	0.133	0.131
	磨耗量 (mm)	0.465	0.483	0.480	0.502	—	—	0.520	0.554	—	0.585	0.528

[0052]  
[Effect of the Invention]The polyether system metalworking fluid of this invention does so the effect of excelling in compatibility with hydrocarbon, such as straight mineral oil, and excelling in lubricity and a viscosity index. Therefore, it is very suitable as metalworking fluid.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-263125

(P2000-263125A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 2 1 C 9/00		B 2 1 C 9/00	K 4 E 0 9 6
// C 1 0 M 107/08		C 1 0 M 107/08	4 H 1 0 4
C 2 1 D 9/08		C 2 1 D 9/08	Z 4 K 0 4 2
C 2 2 C 9/00		C 2 2 C 9/00	
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	S

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-64071

(22)出願日 平成11年3月10日(1999.3.10)

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 土屋 昭則

神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸  
製鋼所秦野工場内

(72)発明者 佐伯 主税

神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸  
製鋼所秦野工場内

(74)代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐孔食銅又は銅合金管

(57)【要約】

【課題】 大型設備の導入間又は抽伸工程の変更が不要であると共に、ランニングコストが低く、銅管内の残留炭素による腐食トラブルを未然に防止することができる低炭素付着量の耐孔食銅又は銅合金管を提供する。

【解決手段】 抽伸工程の1部又は全工程において、40℃における動粘度が150以上10000cSt未満であって、赤外全反射吸収法による赤外線吸収光度を

[I] とするとき、 $-(CH_2)_n-$ 基に基づく波数が $740\text{ cm}^{-1}$ における[I]が0.00119未満であるポリブテンを含有する潤滑油を使用して抽伸加工し、誘導加熱により連続焼鈍した後に管内に残留している炭素量が $0.05\text{ mg/dm}^2$ 以下である。更に、潤滑油は炭素数が6乃至13のアルコールを30%未満添加され、このアルコールは、オクチルアルコール及びノニルアルコールからなる群から選択された少なくとも1種以上のアルコールである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抽伸工程の1部又は全工程において、40℃における動粘度が150以上10000cSt未満であつて、赤外全反射吸収法による赤外線吸収光度を〔I〕とすると、 $-(CH_2)_n$ -基に基づく波数が $740\text{ cm}^{-1}$ における前記〔I〕が0.00119未満であるポリブテンを含有する潤滑油を使用して抽伸加工し、誘導加熱により連続焼鈍した後に管内に残留している炭素量が $0.05\text{ mg/dm}^2$ 以下であることを特徴とする耐孔食銅又は銅合金管。

【請求項2】 前記潤滑油は炭素数が6乃至13のアルコールを30%未満添加されていることを特徴とする請求項1に記載の耐孔食銅又は銅合金管。

【請求項3】 前記アルコールは、オクチルアルコール及びノニルアルコールからなる群から選択された少なくとも1種以上のアルコールであることを特徴とする請求項2に記載の耐孔食銅又は銅合金管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐孔食銅又は銅合金管に関し、特に、給水配管、給湯配管及び伝熱媒体として、管内に水を通す熱交換器用伝熱管に使用される銅及び銅合金の製造時に、管内に通水する水により発生する孔食に対して、銅又は銅合金管の孔食感受性に悪影響を及ぼす炭素量を低減し、孔食感受性の低下させた耐孔食銅又は銅合金管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、給水配管、給湯配管、伝熱媒体として管内に水を通す熱交換器用伝熱管及び管内にフロンを冷媒とした空気熱交換器用伝熱管として、加工性、伝熱性、施工性及び耐食性の観点から銅又は銅合金管（以下、銅又は銅合金管を総称して銅管という。）が使用されている。

【0003】しかし、銅管内には、抽伸加工時に使用した内面潤滑油が付着しており、この潤滑油が銅管の焼鈍時の温度サイクル（加熱及び冷却サイクル）又は銅管内の雰囲気ガス組成によっては、油分のまま残留したり、炭化して皮膜状又は粒状の炭素として付着することが多い。

【0004】上述の内面潤滑油が炭素として、銅管の管内に付着した場合には、孔食を発生させる虞があり、短時間で銅管を短時間でリークさせる事故が発生していた。この原因としては、管内の残留炭素皮膜が孔食感受性に悪影響を及ぼすとされてきた。

【0005】一方、上述の潤滑油が油分のまま残留した場合には、通水時に、耐食性に有効な管内の酸化被膜が不均一に生成し、被膜欠陥部における耐食性が低下する虞がある。

【0006】このため、管内に残留した炭素を低減又は除去及び油分を除去する種々の方法が提案されている。

【0007】炭素皮膜の低減又は除去及び銅管の初期皮膜の生成という観点から、緻密で厚い酸化膜を生成させる目的で、酸素を多く添加したガスを管内に連続的に吹き込む方法（特公平1-15586号公報、特開平2-61054号公報及びUKGB 204183）がある。

【0008】また、コイル状に巻かれた銅管において、抽伸潤滑油の粘度を低下させ、更に酸素を多く添加したガスをコイル内に密封し、焼鈍する方法（特開平5-239677号公報）がある。

【0009】一方、油分の除去を目的とした方法としては、コイル状に巻かれた銅管を焼鈍するときに、管加熱時に、管内に不活性ガス又は還元性ガスを連続的に吹き込むか、又は吸引することにより熱によりガス化した潤滑油を管外に排出する方法（特開昭54-48618号公報、特開昭54-48619号公報、特開昭54-48620号公報、特開平5-57263号公報、特開平6-279860号公報等）等がある。

【0010】更に、焼鈍後にサンドブラスト等により機械的に除去する方法がある。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、半硬質銅管製造時等に使用される誘導加熱炉においては、秒単位の昇温と急激な冷却により、コイル状銅管の焼鈍に比べ、管内の油分及び炭素量が多いという問題点がある。

【0012】また、管内に残留した炭素の低減又は除去及び油分の除去に関しては、上述の従来技術においては以下に示す問題点を有する。

【0013】銅管内に酸化性のガスを熱処理中に通しながら、管内のガス化した潤滑油を完全燃焼させて、緻密で厚い酸化膜を形成する方法（特公平1-15586号公報、特開平2-61054号公報及びUKGB 204183）では、潤滑油を完全に除去することはできるが、緻密な厚い酸化膜を生成させると、内面の酸化皮膜が厚くなる。ファンコイルユニット等の小型の空調機器を製造する場合、管内部にマンドレルをいれ、ヘアピン状に曲げ加工を施すので、内面酸化皮膜が厚いと、管壁と工具との間の潤滑不良が生じ、銅管が破断する虞がある。また、ろう付け不良も生じやすくなる。更に、連続的にガスを管内に供給しているため、ガス供給装置又は吸引装置の設置が必要となり、設備投資が必要であり、ランニングコストがかかるという問題点がある。

【0014】また、低粘度の抽伸潤滑油を使用して銅管を抽伸し、酸素混合ガスを管内にいれ密封し、焼鈍する方法（特開平5-239677号公報）では、長尺管の抽伸はブルブロックにより、 $10\text{ m/sec}$ 以上の高速で抽伸加工がされており、製造コスト削減のために、より高速で高加工率の抽伸加工程が検討されている。そこで、使用される抽伸内面油は比較的抽伸加工性を考慮して、粘度の高いものが選定されてきた。潤滑油の粘度と



分解気化温度の関係は、明確でないが、粘度を低下させることにより、気化温度は低下する傾向にある。しかし、粘度の低下により、抽伸時の工具の焼付きによる工具寿命の低下が懸念される。このため、抽伸速度の低下又は抽伸工程での抽伸加工率の低下等生産性に悪影響を及ぼすという問題点がある。

【0015】特に、誘導加熱炉を使用する場合、急激な昇温と、冷却工程であるため、従来から使用されている内面油はポリブテン系のものでは、低粘度化を図っても、熱分解による残留炭素量の抑制又は低残油化を図ることが難しいという問題点がある。

【0016】一方、油分の除去を目的として、コイル状に巻かれた銅管を焼鈍するときに、管加熱時に、管内に不活性ガス又は還元性ガスを連続的に吹き込むか、又は吸引することにより熱によりガス化した潤滑油を管外に排出する方法（特開昭54-48618号公報、特開昭54-48619号公報、特開昭54-48620号公報、特開平5-57263号公報、特開平6-279860号公報等）では、ガス供給装置等の設備が必要となり、多大な焼鈍炉改造費用が必要になると共に、銅管内へ連続的にガスを供給するために、ランニングコストがかかるという問題点がある。

【0017】更に、焼鈍後の炭素皮膜をサンドブラスト等により機械的に除去する方法では、アルミナ等の微細な粉末を高速及び高圧力で管内面に噴出させ、機械的に除去を行っている。しかし、長尺コイルの処理を行うことができないと共に、大型の設備が必要であるため、多大な設備投資が必要になるという問題点がある。

【0018】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、大型設備の導入間又は抽伸工程の変更が不要であると共に、ランニングコストが低く、銅管内の残留炭素による腐食トラブルを未然に防止することができる低炭素付着量の耐孔食銅又は銅合金管を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明に係る耐孔食銅又は銅合金管は、抽伸工程の1部又は全工程において、40℃における動粘度が150以上10000 cSt未満であって、赤外全反射吸収法による赤外線吸収光度を[I]とするととき、 $-(CH_2)_n$ -基に基づく波数が740 cm<sup>-1</sup>における前記[I]が0.00119未満であるポリブテンを含有する潤滑油を使用して抽伸加工し、誘導加熱により連続焼鈍した後に管内に残留している炭素量が0.05 mg/dm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。

【0020】本発明においては、前記潤滑油は炭素数が6乃至13のアルコールを30%未満添加されていることが好ましい。

【0021】また、本発明においては、前記アルコールは、オクチルアルコール及びノニルアルコールからなる

群から選択された少なくとも1種以上のアルコールであることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る耐孔食銅又は銅合金管について詳細に説明する。本願発明者等は鋭意研究の結果、抽伸工程の1部又は全工程において、40℃における動粘度が150以上10000 cSt未満であって、赤外全反射吸収法による赤外全反射吸収光度を[I]とするととき、 $-(CH_2)_n$ -基に基づく波数が740 cm<sup>-1</sup>における[I]が0.00119未満であるポリブテンを70重量%以上含有する潤滑油を使用して抽伸加工し、誘導加熱炉で焼鈍することにより管内に残留する炭素及び油分を低減することができることを見出した。

【0023】また、ポリブテンの粘度調整剤としては、脂肪酸エステル又はイソパラフィンを使用していたが、これらを単体で熱分解した結果、通常の焼鈍条件においては、十分に熱分解させることができない。更に、これらの成分は単体では蒸気圧が不足するため、焼鈍後には管内で凝縮し残油として残存してしまう。このことから、粘度調整剤としてパラフィン、イソパラフィン又はオレフィン類の使用を試みたが、いずれも熱分解性が低いので、管内残油の原因となることがわかった。従って、ポリブテンの粘度調整剤として、石油系の溶剤を使用することは困難である。これらの知見に基づいて潤滑油に炭素数6乃至13のアルコールを30重量%未満添加することにより、潤滑油の油性がより一層向上し、工具の焼付き防止効果が更に高まることを見出した。なお、この場合、焼鈍時の銅管の形態は、直管状又はコイル状（数百m乃至数千m）では差が生じない。

【0024】以下、本発明に係る耐孔食銅又は銅合金管の抽伸加工に使用される潤滑油の限定理由について説明する。

【0025】ポリブテンを含有する潤滑油

ポリブテンは高速かつ高加工率で銅管を加工する場合、粘度を上げやすいと共に、他の油剤と比較して、銅管内に残渣を残しにくい。

【0026】ポリブテンの40℃における動粘度：150以上10000 cSt未満

抽伸工程での1伸あたりの加工率（減面率）を20%以上、抽伸速度を10 m/sec以上としてブルブロックを使用し、工具としてはダイスとフローティングプラグを使用して抽伸加工をした場合、ポリブテン単体では、ポリブテンの40℃における動粘度が150 cSt未満のときに、フローティングプラグ表面と管内面との焼付きが著しく発生する。このため、最悪の場合には、フローティングプラグと被抽伸材との間の摩擦抵抗が増加し、抽伸破断を引き起こすことがあり、製造歩留が低下する。一方、ポリブテンの40℃における動粘度を10000 cSt以上にすると、管内面に付着する油膜が厚く

なり、焼鈍後に残留する炭素量が増加する。従って、ポリブテンの40℃における動粘度は150以上10000cSt未満とする。

【0027】波数が $740\text{ cm}^{-1}$ におけるポリブテンの赤外線吸収光度〔I〕：0.0019未満

本発明においては、潤滑油の原材料として使用するポリブテンの熱分解性を高くするため、分子構造中のn-ブテンの比率を低くする。ポリブテン中のn-ブテン比率は赤外全反射吸収測定法を使用して赤外線吸収光度を測定することにより、判断することができる。即ち、n-ブテンを原料とするポリブテンは分子構造中に $-(\text{CH}_2)_n-$ 基に由来する波数が $740\text{ cm}^{-1}$ におけるポリブテンの赤外線吸収光度が大きい値であるほど、ポリブテン中のn-ブテンの量が多いことを示している。

【0028】波数が $740\text{ cm}^{-1}$ におけるポリブテンの赤外線吸収光度が0.0019以上であると、ポリブテン分子中のn-ブテンが多いものとなり、主鎖と主鎖に隣接する炭素原子との間の結合エネルギーが高くなる。その結果、ポリブテンの熱分解性が低下し、管内の残油の原因となる。従って、波数が $740\text{ cm}^{-1}$ におけるポリブテンの赤外線吸収光度は0.0019未満とする。

【0029】ポリブテン中のn-ブテン比率を規定するために波数が $740\text{ cm}^{-1}$ における赤外線吸収光度は、試料として結晶長さが70cm、結晶厚さが3mmのZeSe製の液体測定用結晶を使用し、水平状全反射吸収測定装置にMCT検出器を備えた日本電子(株)製FT-IRを使用して、入射角が $60^\circ$ 、分解能が $4\text{ cm}^{-1}$ で、積算回数が1000回の条件で測定する。この条件では、反射回数が6から7回に相当する赤外線スペクトルを得ることができるため、波数が $740\text{ cm}^{-1}$ におけるポリブテンの赤外線吸収光度を波数が $734\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $743\text{ cm}^{-1}$ に現われる $-(\text{CH}_2)_n-$ 基の反射1回当たりの赤外吸収強度の絶対値として求めることができる。

【0030】なお、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 基に基づく、赤外線吸収光度のピークは $740\text{ cm}^{-1}$ に現われるが、このピークが現われる位置は場合により、わずかにずれることがある。このため、本発明においては、波数が $734\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $743\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現われる最も高いピークの高さを赤外線吸収光度としている。また、得られた赤外スペクトルから赤外線吸収光度を求めるには、波数が $800\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $810\text{ cm}^{-1}$ の範囲に生じるスペクトルの谷と、波数が $680\text{ cm}^{-1}$ との間に引いた線をベースラインとする。

【0031】アルコールの炭素数：6乃至13

アルコールの炭素数が6未満であると、油性効果がなく、単にベース油の粘度を低下させるだけに過ぎない。また、潤滑油の引火点を低下させてしまう。一方、アル

コールの炭素数が13を超えると、常温においても固形化しやすくなり、低音で粘度が変わり取り扱いにくくなる。従って、油性及び粘度を調整する調整剤のアルコールの炭素数は6乃至13とする。このようなアルコールのうち、炭素数が8のオクチルアルコール及び炭素数が9のノニルアルコールが安全性、粘度調整及び油性の観点から最適である。

【0032】銅又は銅合金管内の残留炭素量：0.05mg/dm<sup>2</sup>以下

銅又は銅合金管の冷水型孔食(Type I型)の発生要因の1つとして、管内の残留炭素がある。この管内の残留炭素量を0.05mg/dm<sup>2</sup>以下にする。これにより、孔食感受性が著しく低減される(特開平1-15586号公報、特開平5-239677号公報及びUKGB 204183)。従って、管内の残留炭素量は0.05mg/dm<sup>2</sup>以下とする。

【0033】

【実施例】以下、本発明の範囲に入る耐孔食銅又は銅合金管の実施例について、その特性を比較例と比較して具体的に説明する。

【0034】リン脱酸銅の鋳塊を熱間押出し、冷間圧延後、ブルブロックにより、表1に示す種類の異なる潤滑油を使用して直径が9.52mm、肉厚が0.41mmの管を抽伸し、工具(プラグ)の焼付きの有無を調査した。焼付きの評価は、問題なく管を抽伸加工することができたものを○とし、工具の焼付き又は抽伸破断が発生したものを×とした。

【0035】更に、長さが2000mmのコイル状に巻き取った後、管焼鈍時に20リットル/minの流量で窒素ガスを管内に30分間供給してパージを行った。その後、光輝焼鈍炉にて焼鈍を行った。

【0036】管内の残留炭素はコイル状の管から、長さを50mmに切断したものを15点採取して、四塩化炭素を使用して、内外面を洗浄し、両端間を密栓し、管を濃硝酸に浸漬し、水洗、乾燥後、栓をとり、酸素雰囲気中で温度700℃に加熱し、炭素をCO及びCO<sub>2</sub>として赤外線吸収法により、炭素の定量測定を行った。

【0037】比較的Type I型孔食が発生しやすい地域の給水配管をして、期間1年間のフィールドテストを実施した。期間経過後に管を半割し、内面の腐食発生の有無を観察した。評価は、腐食の深さが0.01mm以下の孔食が発生したものを○とし、腐食深さが0.01mmを超える孔食が発生したものを×とした。これらの結果を表1に示す。なお、表1中の潤滑油動粘度は温度が40℃における動粘度を示す。

【0038】

【表1】

	No.	40℃におけるポリブテン 動粘度(cSt)	ポリブテン の赤外線 吸光度[I]	粘度調整剤	潤滑油 動粘度 (cSt)	最大残留 炭素量 (mg/dm <sup>2</sup> )	腐食 の有無	工具 の 焼付き
実施例	1	180	0.00114		0.03	0.04	○	○
	2	2800	0.00112		0.03	0.03	○	○
	3	7200	0.00116		0.04	0.05	○	○
	4	9500	0.00111		0.03	0.04	○	○
	5	2500	0.00115	ノニルアルコール	0.04	0.04	○	○
	6	5000	0.00117	オクチルアルコール	0.03	0.05	○	○
比較例	7	195	0.00235		195	0.10	×	○
	8	8700	0.00352		8700	0.15	×	○
	9	7200	0.00112	ケロシン	320	0.08	×	○
	10	5200	0.00117	オレイン酸メチル	600	0.11	×	○
	11	12300	0.00118		12300	0.07	×	○
	12	105	0.00117		105	0.03	○	×

【0039】上記表1に示すように、本発明の範囲にある実施例No. 1乃至6は工具の焼付きは発生せず、焼鈍後の最大残留炭素量は0.05mg/dm<sup>2</sup>以下であり、フィールド試験において腐食の発生が認められなかった。

【0040】なお、実施例No. 1乃至4はポリブテンの動粘度を変えて銅管を製作したが、工具の焼付きは発生せず、最大残留炭素量も0.05mg/dm<sup>2</sup>以下であり、フィールド試験において腐食の発生が認められなかった。

【0041】実施例No. 5及び6はポリブテンにアルコールを添加して、動粘度を変えて銅管を製作したが、工具の焼付きは発生せず、最大残留炭素量も0.05mg/dm<sup>2</sup>以下であり、フィールド試験において腐食の発生が認められなかった。

【0042】一方、比較例No. 7乃至12はいずれも工具の焼付き、焼鈍後の最大残留炭素量及びフィールド試験における腐食について良好な結果を得ることができなかった。比較例No. 7及び8はポリブテンの赤外線吸光度が0.00119を超えているため、熱処理後の管内の最大炭素残留濃度が0.05mg/dm<sup>2</sup>を超え、管内に腐食が発生し、孔食性が劣った。

【0043】比較例No. 9及び10は石油系の添加剤を添加したが、夫々の添加剤の炭素量が本発明の範囲から外れるため、添加剤の熱分解性が悪く、最大炭素残留量が0.05mg/dm<sup>2</sup>を超え、管内に腐食が発生し、孔食性が劣った。

【0044】比較例No. 11はポリブテンの40℃における動粘度が12300cStと本発明の範囲を超えており、高粘度であるため、抽伸後付着する油膜の厚さが厚くなり、焼鈍後に残留する炭素量が増加し、最大炭素残留量が最大炭素残留量が0.05mg/dm<sup>2</sup>を超えた。

【0045】比較例No. 12はポリブテンの40℃における動粘度が105cStと本発明の範囲未満であり、低粘度であるため、抽伸時に工具の焼付きが発生した。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したように本発明においては、潤滑油に含有されるポリブテンの動粘度及びポリブテン中の—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—基の量を制限し、管内の炭素量を低減することにより、大型設備の導入間又は連続のガス流入によるコスト増加がなく、抽伸工程の変更が不要であると共に、工具の焼付きがなく、耐孔食性に優れた耐孔食銅又は銅合金管を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C10N 40:20



(72)発明者 佐伯 公三  
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  
(72)発明者 大塚 剛樹  
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 細木 哲郎  
神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸  
製鋼所秦野工場内  
F ターム(参考) 4E096 EA04 GA02 HA12 JA08 KA15  
4H104 BB02C CA04A EA01A EA02A  
LA06 PA33  
4K042 AA06 BA06 CA05 DA03 DB01

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-263125

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

B21C 9/00  
// C10M107/08  
C21D 9/08  
C22C 9/00  
C22F 1/08  
C10N 40:20

(21)Application number : 11-064071

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : TSUCHIYA AKINORI

SAEKI CHIKARA

SAEKI KOZO

OTSUKA TSUYOKI

HOSOKI TETSUO

## (54) PITTING RESISTANT COPPER OR COPPER ALLOY TUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide pitting resistant copper or copper alloy tube having a low carbon adhesion which dispenses with changing inter-intrusion or drawing stages of large-sized equipment, is low in running cost and is capable of preventing corrosion resistance trouble due to the residual carbon in a copper pipe.

**SOLUTION:** Drawing is executed by using a lubricating oil containing polybutene of  $\geq 150$  to  $<10000$  cSt in dynamic viscosity at  $40^{\circ}$  C and  $<0.00119$  in  $[I]$  at  $740\text{ cm}^{-1}$  in the wave number based on a  $-(\text{CH}_2)_n-$  group when the IR absorption luminosity by an IR total reflection absorption method is defined as  $[I]$  in part or the entire stage of the drawing stage. The carbon quantity remaining in the tube after the tube is subjected to continuous annealing by induction heating is  $\leq 0.05\text{ mg/dm}^2$ . Further, 3 to 13C alcohol is added as  $<30\%$  to the lubricating oil and this alcohol is the alcohol of at least one selected from the group consisting of octyl alcohol and/or nonyl alcohol.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]When kinetic viscosity at 40 \*\* is 150 or more cSt [ less than 10000 ] and infrared absorption luminous intensity by an infrared total-internal-reflection absorption process is made into [I] in one copy or a whole process of a drawing process,  $(\text{CH}_2)_n$  - Said [I] [ in / in a wave number based on n-basis /  $740 \text{ cm}^{-1}$  ]

carries out drawing processing using a lubricating oil containing polybutene which is less than 0.00119, Pitting-proof copper or a copper alloy tube, wherein a carbon content which remains in a pipe after carrying out continuous annealing by induction heating is below  $0.05 \text{ mg/dm}^2$ .

[Claim 2]The pitting-proof copper according to claim 1 or a copper alloy tube for which said lubricating oil is characterized by adding a carbon number less than 30% in alcohol of 6 thru/or 13.

[Claim 3]The pitting-proof copper according to claim 2 or a copper alloy tube, wherein said alcohol is at least one or more sorts of alcohol chosen from a group which consists of octyl alcohol and nonyl alcohol.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention about pitting-proof copper or a copper alloy tube as water supply piping, a hot water supply line, and a heating medium, At the time of manufacture of copper and the copper alloy which are used for the heat exchanger tube for heat exchangers which lets water pass in a pipe, the carbon content which has an adverse effect on copper or the pitting susceptibility of a copper alloy tube is reduced to pitting generated with the water which lets water flow in a pipe, and it is related with pitting-proof copper or the copper alloy tube which pitting susceptibility reduced.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, copper or a copper alloy tube (henceforth [ copper or a copper alloy tube is named generically, and ] a copper pipe) is used from processability, heat-conducting characteristic, workability, and a corrosion-resistant viewpoint as a heat exchanger tube for air heat exchangers which used chlorofluocarbon as the refrigerant in water supply piping, the hot water supply line, the heat exchanger tube for heat exchangers that lets water pass in a pipe as heating media, and the pipe.

[0003]However, in a copper pipe, the internal lubricating oil used at the time of drawing processing has adhered.

Depending on the temperature cycle at the time of annealing of a copper pipe (heating and cooling cycle), or the controlled atmosphere presentation in a copper pipe, it remains with oil, or this lubricating oil carbonizes and adheres as the shape of a coat, or granular carbon in many cases.

[0004]When above-mentioned internal lubricating oil adhered in the pipe of a copper pipe as carbon, there is a possibility of generating pitting and the accident to which a copper pipe is made to leak for a short period of time had occurred. As this cause, it has been supposed that the carbon residue coat in a pipe has an adverse effect on pitting susceptibility.

[0005]On the other hand, while the above-mentioned lubricating oil has been oil, when it remains, at the time of water flow, the oxide layer in a pipe effective in corrosion resistance generates unevenly, and there is a possibility that the corrosion resistance in a tunic defective part may fall.

[0006]For this reason, various methods of removing reduction or removal, and oil are proposed in the carbon which remained in the pipe.

[0007]There is the method (JP,1-15586,B, JP,2-61054,A, and UKGB 204183) of blowing continuously the gas which added many oxygen into a pipe the making a precise and thick oxide film generate from a viewpoint of reduction of a carbon coat or removal, and generation of the initial coat of a copper pipe purpose.

[0008]In the copper pipe wound around the coiled form, the viscosity of a drawing lubricating oil is reduced, and also the gas which added many oxygen is sealed in a coil, and there is the method (JP,5-239677,A) of annealing.

[0009]On the other hand as a method aiming at removal of oil, When annealing the copper pipe wound around the coiled form, at the time of pipe heating. [ whether inactive gas or reducing gas is continuously blown into a pipe, and ] Or there are the methods (JP,54-48618,A, JP,54-48619,A, JP,54-48620,A, JP,5-57263,A, JP,6-279860,A, etc.) of discharging the lubricating oil gasified with heat out of a pipe, etc. by drawing in.

[0010]The method of removing mechanically with sandblasting etc. is after annealing.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the induction heating furnace used at the time of half-rigid copper pipe manufacture, etc., there is a problem that there are many the oil and the carbon contents in a pipe, by the temperature up of a second bit, and rapid cooling compared with annealing of a coiled copper pipe.

[0012>About the carbonaceous reduction or the removal, and the removal of oil which remained in the pipe, it has a problem shown below in above-mentioned conventional technology.

[0013]The perfect combustion of the lubricating oil gasified in the pipe with through while heat-treating the gas of the oxidizing quality in the copper pipe is carried out, In the method (JP,1-15586,B, JP,2-61054,A, and UK GB 204183) of forming a precise and thick oxide film, although a lubricating oil is thoroughly removable, if a precise thick oxide film is made to generate, the oxide film of an inner surface will become thick. Since a mandrel is put into the inside of a pipe and bending is performed to hairpin shape when manufacturing small air-conditioning equipment, such as a fan-coil unit, when an inner surface oxide film is thick, lubricous [ between a tube wall and a tool / poor ] arises, and there is a possibility that a copper pipe may fracture. It becomes easy to produce poor soldering. Since gas is continuously supplied in a pipe, installation of a gas supply device or a suction unit is needed, and there is a problem that plant-and-equipment investment is required and a running cost starts.

[0014]In the method (JP,5-239677,A) of carrying out drawing of the copper pipe using the drawing lubricating oil of hypoviscosity, and putting in oxygen mixed gas in



a pipe, sealing, and annealing. Drawing processing is carried out at the high speed of not less than 10 m/sec by the bull block, and, as for drawing of a long pipe, it inquires like drawing processing of high working ratio at high speed more for manufacturing-cost reduction. Then, as for the drawing inner surface oil used, in consideration of drawing processability, what has high viscosity has been selected comparatively. Although the relation between the viscosity of a lubricating oil and decomposition evaporation temperature is not clear, evaporation temperature tends to fall by reducing viscosity. However, the fall of viscosity is anxious about the fall of the tool life by printing of the tool at the time of drawing. For this reason, there is a problem of having an adverse effect on productivity, such as a fall of drawing speed or decline in the drawing working ratio in a drawing process.

[0015] There is a problem that it is difficult to attain the control of carbon residue quantification or the reduction in bottom oil by a pyrolysis even if rapid temperature up and the inner surface oil currently used from the former since it is a cooling process attain hypoviscosity-ization in the thing of a polybutene system when using an induction heating furnace especially.

[0016] On the other hand, when annealing the copper pipe wound around the coiled form for the purpose of removal of oil, At the time of pipe heating. [ whether inactive gas or reducing gas is continuously blown into a pipe, and ] or the method (JP,54-48618,A.) of discharging the lubricating oil gasified with heat by drawing in out of a pipe In JP,54-48619,A, JP,54-48620,A, JP,5-57263,A, and JP,6-279860,A. In order equipment of a gas supply device etc. is needed, and great annealing furnace reconstruction expense is needed and to supply gas continuously into a copper pipe, there is a problem that a running cost starts.

[0017] In the way sandblasting etc. remove the carbon coat after annealing mechanically, detailed powder, such as alumina, is made to blow off to a tube interior by a high speed and high pressure force, and it is removing mechanically. However, a long coil cannot be processed, and since large-sized equipment is required, there is a problem that great plant-and-equipment investment is needed.

[0018] This invention was made in view of this problem, and is \*\*\*\*. The change of between introduction of \*\* or a drawing process of the purpose is unnecessary, and a running cost is low, and it is providing pitting-proof copper or the copper alloy tube of low carbon coating weight which can prevent beforehand the corrosion trouble by the carbon residue in a copper pipe.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In one copy or a whole process of a drawing process pitting-proof copper or a copper alloy tube concerning this invention, When kinetic viscosity at 40 \*\* is 150 or more cSt [ less than 10000 ] and infrared absorption luminous intensity by an infrared total-internal-reflection absorption process is made into [I],  $(\text{CH}_2)_n$  - Said [I] [ in / in a wave number based on n-basis /  $740 \text{ cm}^{-1}$  ] carries out drawing processing using a lubricating oil containing polybutene which is



less than 0.00119, After carrying out continuous annealing by induction heating, it is characterized by a carbon content which remains in a pipe being below  $0.05 \text{ mg/dm}^2$ .

[0020]As for said lubricating oil, in this invention, it is preferred that a carbon number is added less than 30% in alcohol of 6 thru/or 13.

[0021]As for said alcohol, in this invention, it is preferred that it is at least one or more sorts of alcohol chosen from a group which consists of octyl alcohol and nonyl alcohol.

[0022]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, pitting-proof copper or the copper alloy tube concerning the example of this invention is explained in detail. In [ result of wholeheartedly research ] one copy or whole process of a drawing process invention-in-this-application persons, When the kinetic viscosity at 40 \*\* is 150 or more cSt [ less than 10000 ] and infrared total-internal-reflection absorption luminous intensity by an infrared total-internal-reflection absorption process is made into [I],  $(\text{CH}_2)_n$  - The wave number based on n-basis carries out drawing processing

using the lubricating oil which contains the polybutene whose [I] in  $740 \text{ cm}^{-1}$  is less than 0.00119 70% of the weight or more, It found out that carbon and oil which remain in a pipe could be reduced by annealing with an induction heating furnace.

[0023]Although fatty acid ester or isoparaffin was used as a viscosity controlling agent of polybutene, as a result of carrying out the pyrolysis of these alone, on the usual annealing conditions, a pyrolysis cannot fully be carried out. Alone, since these ingredients run short of steam pressure, after annealing, they will be condensed within a pipe and will remain as bottom oil. Although use of paraffin, isoparaffin, or olefins was tried as a viscosity controlling agent from this, it turned out that all cause bottom oil in a pipe since pyrolysis nature is low. Therefore, it is difficult as a viscosity controlling agent of polybutene to use the solvent of a petroleum system. By adding alcohol of the carbon numbers 6 thru/or 13 less than 30% of the weight to a lubricating oil based on these knowledge, the oiliness of the lubricating oil improved further and it found out that the printing preventive effect of a tool increased further. In straight pipe shape or a coiled form (several 100m thru/or several 1000m), a difference does not produce the gestalt of the copper pipe at the time of annealing in this case.

[0024]The reason for limitation of the lubricating oil hereafter used for drawing processing of pitting-proof copper or a copper alloy tube concerning this invention is explained.

[0025]The lubricating oil polybutene containing polybutene tends to raise viscosity, when processing a copper pipe by a high speed and high working ratio, and it cannot leave residue easily in a copper pipe as compared with other oils.

[0026]Kinetic viscosity at 40 \*\* of polybutene : The working ratio per 1 growth in or more 150 less than 10000 cSt drawing process (reduction of area) Not less than 20%,

When drawing speed is set to sec in not less than 10 m /, a bull block is used and drawing processing is made a dice as a tool using a floating plug, in a polybutene simple substance. When the kinetic viscosity at 40 \*\* of polybutene is less than 150 cSt, printing by the floating plug surface and a tube interior occurs remarkably. For this reason, in being the worst, the frictional resistance between a floating plug and drawing material increases, a drawing fracture may be caused, and a production yield falls. On the other hand, if kinetic viscosity at 40 \*\* of polybutene is set to 10000 or more cSt, the oil film adhering to a tube interior will become thick, and the carbon content which remains after annealing will increase. Therefore, kinetic viscosity at 40 \*\* of polybutene is set to 150 or more cSt [ less than 10000 ].

[0027]In order that a wave number may make high pyrolysis nature of the polybutene used as raw material of a lubricating oil in less than [ infrared absorption luminous-

intensity [I]: ] 0.0019 this invention of the polybutene in  $740\text{ cm}^{-1}$ , the ratio of n-butene in molecular structure is made low. n-butene ratio in polybutene can be judged by measuring infrared absorption luminous intensity using an infrared total reflection absorption measuring method. That is, the polybutene which uses n-butene as a raw material shows that there is so much quantity of n-butene in polybutene that the infrared absorption luminous intensity of polybutene [ in / in the wave number which originates in a  $-(\text{CH}_2)_n$ -basis in molecular structure /  $740\text{ cm}^{-1}$  ] is a large value.

[0028]A wave number becomes that the infrared absorption luminous intensity of the polybutene in  $740\text{ cm}^{-1}$  is 0.0019 or more with what has many n-butenes in a polybutene molecule, and the binding energy between the carbon atoms contiguous to a main chain and a main chain becomes high. As a result, the pyrolysis nature of polybutene falls and it becomes a cause of the bottom oil in a pipe. Therefore, a wave number makes infrared absorption luminous intensity of the polybutene in  $740\text{ cm}^{-1}$  less than 0.0019.

[0029]In order to specify n-butene ratio in polybutene, a wave number the infrared absorption luminous intensity in  $740\text{ cm}^{-1}$ , Use the crystal for fluid measurement with a crystal length of 70 cm and a crystal thickness of 3 mm made from ZeSe as a sample, and FT-IR by JEOL Co., Ltd. which equipped the horizontal form total-internal-reflection absorption measuring device with the MCT detector is used, In an incidence angle, 60 degrees and resolution measure by  $4\text{ cm}^{-1}$ , and an integration count measures on 1000 times of conditions. Since the infrared spectrum with which reflecting times are equivalent to 6 to 7 times can be obtained in this condition, A wave number can ask for the infrared absorption luminous intensity of polybutene [ in / in a wave number /  $740\text{ cm}^{-1}$  ] as an absolute value of the infrared absorption intensity per [ which appears in  $734\text{ cm}^{-1}$  thru/or  $743\text{ cm}^{-1}$  ] reflection of a  $-(\text{CH}_2)_n$

n-basis.

[0030]Although the peak of infrared absorption luminous intensity based on a  $-(CH_2)_n$ -basis appears in  $740\text{ cm}^{-1}$ , the position in which this peak appears may shift slightly by a case. For this reason, in this invention, the wave number makes the height of the highest peak that appears in the range of  $734\text{ cm}^{-1}$  thru/or  $743\text{ cm}^{-1}$  infrared absorption luminous intensity. In order to ask for infrared absorption luminous intensity from the obtained infrared spectrum, let the valley of the spectrum which a wave number produces in the range of  $800\text{ cm}^{-1}$  thru/or  $810\text{ cm}^{-1}$ , and the line which the wave number drew between  $680\text{ cm}^{-1}$  be baselines.

[0031]The carbon number of alcohol: There is no oily effect that the carbon number of 6 thru/or 13 alcohol is less than six, and it is to only reduce the viscosity of a base oil. The flash point of a lubricating oil will be reduced. On the other hand, if the carbon number of alcohol exceeds 13, also in ordinary temperature, it will become easy to solidify, and will change and become difficult to deal with viscosity in bass. Therefore, the carbon number of alcohol of the regulator which adjusts oiliness and viscosity is set to 6 thru/or 13. Octyl alcohol and the carbon number of 8 have [ a carbon number ] the optimal nonyl alcohol of 9 from safety, viscosity control, and an oily viewpoint among such alcohol.

[0032]Copper or the amount of carbon residue in a copper alloy tube: There is carbon residue in a pipe as one of the generation factors of chilled water mold cavity foods (TypeI type) of below  $0.05\text{ mg/dm}^2$  copper or a copper alloy tube. The amount of carbon residue in this pipe is made below into  $0.05\text{ mg/dm}^2$ . Thereby, pitting susceptibility is reduced remarkably (JP,1-15586,A, JP,5-239677,A, and UK GB 204183). Therefore, below  $0.05\text{ mg/dm}^2$  carries out the amount of carbon residue in a pipe.

[0033]  
[Example]Hereafter, the characteristic is concretely explained as compared with a comparative example about the example of pitting-proof copper included in the range of this invention, or a copper alloy tube.

[0034]Drawing of the pipe with a diameter of 9.52 mm and a thickness of 0.41 mm was carried out using the lubricating oil in which the kinds shown in Table 1 by a bull block after hot extrusion and cold rolling differ the ingot of Lynn deoxidized copper, and the existence of printing of a tool (plug) was investigated. Evaluation of printing made O what was able to carry out drawing processing of the pipe satisfactorily, and made x what printing of a tool or a drawing fracture generated.

[0035]After rolling round to a 2000-mm-long coiled form, it purged by supplying nitrogen gas for 30 minutes in a pipe by the flow of  $20\text{ l. / min}$  at the time of pipe annealing. Then, it annealed with the bright annealing furnace.

[0036]From a coiled pipe, the carbon residue in a pipe extracts 15 things which cut



length to 50 mm, The carbon tetrachloride was used, internal and external surfaces were washed, between both ends was sealed, the pipe was immersed in concentrated nitric acid, the plug was taken after rinsing and desiccation, it heated in temperature of 700 \*\* in oxygen environment, carbon was made into CO and CO<sub>2</sub>, and carbonaceous fixed-quantity measurement was performed with the infrared absorption method.

[0037]Water supply piping of the area TypeI mold cavity foods are comparatively apt to generate was carried out, and the field test for [ period ] one year was carried out. Half-segmented [ of the pipe ] was carried out after lapse of period, and the existence of corrosion generating of an inner surface was observed. The depth of corrosion made O what pitting of 0.01 mm or less generated, and evaluation made x what pitting with a corrosion depth of greater than 0.01 mm generated. These results are shown in Table 1. The lubricating oil kinetic viscosity in Table 1 shows kinetic viscosity [ in / in temperature / 40 \*\* ].

[0038]

[Table 1]

	No.	40℃におけるポリブテン 動粘度(cSt)	ポリブテン の赤外線 吸光度[I]	粘度調整剤	潤滑油 動粘度 (cSt)	最大残留 炭素量 (mg/dm <sup>2</sup> )	腐食 の有無	工具 の 焼付き
実施例	1	180	0.00114		0.03	0.04	○	○
	2	2800	0.00112		0.03	0.03	○	○
	3	7200	0.00116		0.04	0.05	○	○
	4	9500	0.00111		0.03	0.04	○	○
	5	2500	0.00115	ノニルアルコール	0.04	0.04	○	○
	6	5000	0.00117	オクチルアルコール	0.03	0.05	○	○
比較例	7	195	0.00235		195	0.10	×	○
	8	8700	0.00352		8700	0.15	×	○
	9	7200	0.00112	ケロシン	320	0.08	×	○
	10	5200	0.00117	オレイン酸メチル	600	0.11	×	○
	11	12300	0.00118		12300	0.07	×	○
	12	105	0.00117		105	0.03	○	×

[0039]As shown in the above-mentioned table 1, example No.1 in the range of this invention thru/or 6 did not generate printing of a tool, the amount of the maximum carbon residue after annealing is below 0.05 mg/dm<sup>2</sup>, and generating of corrosion was not accepted in the field examination.

[0040]Although example No.1 thru/or 4 changed the kinetic viscosity of polybutene and the copper pipe was manufactured, printing of a tool was not generated, the amount of the maximum carbon residue is also below 0.05 mg/dm<sup>2</sup>, and generating of corrosion was not accepted in the field examination.

[0041]Although example No.5 and 6 added alcohol to polybutene, kinetic viscosity